

Original document

PRODUCTION OF ALDOLS USING FINE-STRUCTURED REACTION SYSTEM

Publication number: JP2002155007

Publication date: 2002-05-28

Inventor: LEIPPRAND INGA; LAHRS THORSTEN

Applicant: SIEMENS AXIVA GMBH & CO KG

Classification:

- international: **B01J19/00; C07C45/72; B01J19/00; C07C45/00;**
(IPC1-7): C07B61/00; C07C45/72; C07C47/263;
C07C47/267; C07C47/27

- european:

Application number: JP20010341448 20011107

Priority number(s): DE20001055758 20001107

Also published as:

-  EP1205463 (A1)
-  US6437190 (B1)
-  US2002055655 (A)
-  DE10055758 (A1)
-  EP1205463 (B1)

[View INPADOC patent family](#)[Report a data error](#) [he](#)

Abstract of JP2002155007

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alternate method improved in space-time yield, conversion ratio or selectivity or requiring low expenses in aldol reaction. **SOLUTION:** This method for producing the aldols is performed by a catalytic reaction of aldehydes and/or ketones and comprises carrying out the reaction in a channel of a fine-structured reaction system.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-155007

(P2002-155007A)

(43)公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51)Int.Cl.⁷

C 07 C 45/72
47/263
47/267
47/27

// C 07 B 61/00

識別記号

F I

マーク〇(参考)

C 07 C 45/72
47/263
47/267
47/27

C 07 B 61/00

4 H 0 0 6
4 H 0 3 9

3 0 0

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 3 頁)

(21)出願番号

特願2001-341448(P2001-341448)

(22)出願日

平成13年11月7日 (2001.11.7)

(31)優先権主張番号 1 0 0 5 5 7 5 8. 9

(32)優先日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 50109/190

シーメンス・アクシヴァ・ゲーエムベーハ
ー・ウント・コンパニー・カーゲー
ドイツ連邦共和国DE-65926 フランク

フルト・アム・マイン

(72)発明者 インガ・ライプラント

ドイツ連邦共和国65439 フレルスハイム,
カペレンシュトラーセ 24ゾー

(72)発明者 トルステン・ラールス

ドイツ連邦共和国61118 パート・ヴィル
ペル, エルツヴェーク 22

(74)代理人 100089705

弁理士 村本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 微細構造化反応システムを使用するアルドール類の製造

(57)【要約】

【課題】 アルドール反応において、改良した時空收率、変換率もしくは選択性または経費の低い代替方法を提供すること。

【解決手段】 アルデヒド類および/またはケトン類の触媒反応によるアルドール類の製造法であって、該反応を微細構造化反応システムのチャンネル中で反応を行うアルドール類の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルデヒド類および／またはケトン類の触媒反応によるアルドール類の製造法であって、該反応を微細構造化反応システムのチャンネル中で反応を行うアルドール類の製造法。

【請求項2】 前記チャンネルが $50 \mu\text{m}^2$ から $100 \mu\text{m}^2$ までの範囲内の流れ横断面積を有する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記微細化反応システムに不均一触媒が導入されている請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記触媒が塩基性アニオン交換体、Mo、W、Ca、MgおよびAlの金属酸化物ならびに塩基性ゼオライトからなる群から選択される請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 前記反応を $1\sim50$ バール絶対の範囲内の圧力および $-10\sim250$ ℃の範囲内の温度で行う請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 アルデヒド $R_1\text{CHO}$ をそれ自身もしくは第二アルデヒド $R_2\text{CHO}$ とまたはケトン $R_1R_2\text{CO}$ と反応させるかあるいはケトン $R_1R_2\text{CO}$ をそれ自身とまたは別のケトン $R_3R_4\text{CO}$ と反応させ、 $R_1\sim R_4$ は、各々同一かまたは異なり、独立して下記の意味を有することができる。すなわち、

R_1 : C1-12-アルキル、C3-C12-シクロアルキル、アリール、C(14)アラルキル、各々は置換もしくは未置換；

R_2 : C1-12-アルキル、C3-C12-シクロアルキル、アリール、C(14)アラルキル、各々は置換もしくは未置換、H；

R_3 : C1-12-アルキル、C3-C12-シクロアルキル、アリール、C(14)アラルキル、各々は置換もしくは未置換；

R_4 : C1-12-アルキル、C3-C12-シクロアルキル、アリール、C(14)アラルキル、各々は置換もしくは未置換である。

【請求項7】 前記チャンネル中の前記アルデヒド類もしくはケトン類またはアルドール類の滞留時間が $0.01\sim1000$ 秒の範囲内である請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 微細構造化されていない遅れ時間領域により前記反応システムが補足される請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 アルデヒド類および／またはケトン類からアルドール類の製造のための複数マイクロリアクターまたは複数マイクロミキサーの使用。

【請求項10】 すべてのマイクロミキサーまたはすべてのマイクロリアクター中に不均一触媒が導入されている請求項9に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明はアルデヒド類および／またはケトン類の触媒反応によるアルドール類の製造法に関する。

【0002】 塩基性触媒を使用するアルデヒド類とそれ

ら自身とのもしくはその他のアルデヒド類との反応、アルデヒド類とケトン類との反応またはケトン類とそれ自身とのもしくはその他のケトン類との反応によるアルドール類の製造は有機合成の標準的な反応である。したがって、これらの反応は一般にアルドール反応とも呼ばれる(ORGANIKUM, 18th EDITION, DVW, BERLIN 1990参照)。化学産業は、例えば、アセトアルデヒドからアセトアルドールを製造する(ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, SIXTH EDITION, 1999 ELECTRONIC RELEASE参照)ためのアルドール反応も利用する。アルドール反応は、次いでアルドールを脱水して不飽和アルデヒドまたはケトンを形成できる。

【0003】 従来の方法は反応の実施に関して種々の制限を含む。第一に、最大反応温度が、大気圧操作を行うとき、成分中の最も低い沸点温度の成分により制限されることがある。これは反応速度を制限し、そしてそれ故、時空収率(space-time yield)、より長い滞留時間も選択的に減少することがある。使用される装置の熱除去能のため、および発熱反応の安全工学面のための制限もある。これらには、例えば、低速度の計量または少量の触媒の使用等がある。これらの場合も、反応速度、そしてそれ故時空収率が制限されしかも選択性を損なう。

【0004】 本発明の目的は、改良した時空収率、変換率もしくは選択性または経費の低い代替方法を提供することにある。この目的は、最初に記載したタイプの方法において、反応を微細構造化した反応システムのチャンネル中で行うときに、本発明にしたがって達成される。

【0005】 したがって、本発明は、微細構造化反応システムのチャンネルにおいてアルデヒド類および／またはケトン類の触媒反応を行うことを含む当該触媒反応によるアルドール類の製造法を提供する。

【0006】 本発明の目的のための微細構造化システムは、特に反応システム、マイクロ工学および精密な装置構築により少なくとも部分的に製造された、マイクロ構成要素である。マイクロ構成要素の内部構造、例えばチャンネルのような特徴的な寸法は、典型的にはマイクロメートル未満～ミリメートル未満の範囲内である(ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, SIXTH EDITION, 1999 ELECTRONIC RELEASE参照)。微細構造化した構成要素は、迅速に反応物を混合するためおよび／または所望の温度に正確に設定するために使用できる。温度制御可能性は、反応物の加熱、一定反応温度の維持および反応溶液を冷却して反応を終わらせるにに関する。

【0007】 有用なマイクロ構成要素には、特にDE 197 46 583 A1 および US 5,904,424号各明細書に記載されているようなマイクロミキサーまたは反応器としても有用なマイクロ熱交換器(例えば、DE 195 41 266 A1明細書に記載)等がある。これらの構成要素は、原材料の混合物を迅速に加熱するためにも有用である。

【0008】特別の実施態様は従属形式の請求項に記載されている。本発明の方法の1実施態様では、不均一触媒は、微細構造化したシステム中に導入することができる。例えば、壁上の蒸着により、または特にもしくは別の電気化学的析出を含む物理的析出により導入することができる。使用される触媒は文献や特許に記載され、特に塩基性アニオン交換体、Mo, W, Ca, Mg および Al の金属酸化物、塩基性ゼオライトである(アルデヒド類のアルドール縮合、それに続く水素化による多価アルコールの製造法および触媒、E. Paatero, E. Nummi; L. Lindfors; H. Nousiainen; J. Hietala; L. Lahtinen; R. Haakana; (Neste Oy, Finland), WO 97-F1835, 199712 30; ゼオライト担体塩基性触媒を使用する飽和アルデヒド類の交叉アルドール縮合によるアルケナールの製造法; M. Ichikawa; R. Onishi; M. Fukui; H. Harada (Chisso Corp, Japan), JP 95-218842, 19950828; アルドール縮合を行うための触媒; Reichle, Waiter Thomas (Union Carbide Corp., USA) US-76-657568, 1976021 2)。

【0009】本発明の方法の利点は、多数の微細構造化チャンネルを含むマイクロ構成要素が、改善した反応条件下で実施しようとする反応についての当該方法を可能にさせる。マイクロチャンネルの特徴的寸法、すなわち流れ断面積(flow cross section)は $50 \mu\text{m}^2 \sim 100 \text{ mm}^2$ の範囲内、好ましくは、 $5000 \mu\text{m}^2 \sim 5 \text{ mm}^2$ の範囲内である。本発明によりもたらされる反応条件の改良は、反応の時空収率、変換率または選択率を改良するのを可能にさせる。

【0010】反応は液相中で連続操作で行われる。アルデヒド R_1CHO ($\text{R}_1=\text{C1-C12-アルキル}$ 、C5-C12-シクロアルキル、アリール、C(14アラルキル)をそれ自身もしくは第二アルデヒド R_2CHO ($\text{R}_2=\text{H}$, C1-C12-アルキル、C5-C12-シクロアルキル、アリール、C(14アラルキル)とまたはケトン $\text{R}_1\text{R}_2\text{CO}$ ($\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C1-C12-アルキル}$ 、C5-C12-シクロアルキル、アリール、C(14アラルキル)と反応させ、あるいはケトン $\text{R}_1\text{R}_2\text{CO}$ ($\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C1-C12-アルキル}$ 、C5-C12-シクロアルキル、アリール、C(14アラルキル)をそれ自身または別のケトン $\text{R}_3\text{R}_4\text{CO}$ ($\text{R}_3, \text{R}_4 = \text{C1-C12-アルキル}$ 、C5-C12-シクロアルキル、アリール、C(14アラルキル)と反応させる。記載したすべてのアルデヒドおよびケトンは、各々、独立して、未置換または同一もしくは異なる置換基により置換することができる。

【0011】液相は過圧下(1~50バール絶対(bar absolute)、さもなければそれ以上)で反応を行うことにより高温に維持することができる。微細構造性は所望の温度に非常に正確に設定できる。発熱反応により放出される大量の熱でさえ安全に除去できる。-10~250 °Cの範囲内、好ましくは50~200°Cの範囲内の温度で反応を行うことができる。微細構造化システムのチャンネル中のアルデヒドもしくはケトンまたはアルドールの滞留時間は0.001~1000秒の範囲内、好ましくは0.01~100秒の範囲内である。微細構造化システムを微細構造化されていない遅延時間領域(delay time zone)で補足することにより反応時間を延長できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC21 AC41 AC45 BA06
 BA09 BA14 BA30 BA69 BA71
 BA72 BC11 BC19
 4H039 CA19 CA60 CA62 CF30